

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Ikuo KAWAUCHI) Group Art Unit: Unassigned
Application No.: Unassigned) Examiner: Unassigned
Filed: April 17, 2001)
For: PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE)
PRECURSOR)
)
)
)
)



#2
D.G.
9-6-01

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-116656

Filed: April 18, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: April 17, 2001

By:

Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1c903 U.S. PTO
09/835564
04/17/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 4月18日

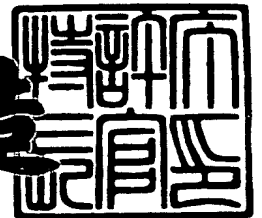
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-116656

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3017654

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00110

【提出日】 平成12年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/16
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河内 幾生

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

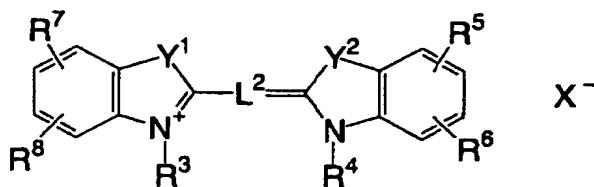
【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、下記一般式（I）で表されるシアニン色素、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が80%である溶剤系に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥して得られ、赤外線レーザ露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなるポジ型平版印刷版原版。

【化1】

一般式（I）



式中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 、 R^4 は各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよい。トリメチン基、ペンタメチン基、又は、ヘプタメチン基を示し、ペンタ又はhはヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を示し、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。 X^- はアニオンを示す。

【請求項2】 前記感光層中に含まれる残留溶剤中の沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が5.0%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポジ型平版印刷版原版に関し、特に、赤外線レーザー、サーマルヘッド等の熱により書き込み可能であり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーの発達に伴い、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとして、これらの赤外線レーザーを用いるものが注目されている。

ダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平板印刷版材料が特開平7-285275号公報に開示されている。この発明は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、キノンジアジド化合物類等のようなポジ型感光性化合物を添加した画像記録材料であり、画像部ではポジ型感光性化合物が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。

【0003】

本発明者らの検討の結果、キノンジアジド化合物類を画像記録材料に添加しなくても、ポジ画像が得られることを見出したが、単にキノンジアジド化合物類を除いた画像記録材料においては、現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像のラチチュードが悪くなってしまうという欠点がある。ここで言う現像ラチチュードとはアルカリ現像液のアルカリ濃度を变化させたときに良好な画像形成ができる許容範囲をさす。

【0004】

一方、オニウム塩やアルカリ不溶性の水素結合可能な化合物はアルカリ可溶性高分子のアルカリ溶解抑制作用を有することが知られている。特に、特開平10-268512号公報、同11-44956号公報やWO/98/42507WO99/1795、WO99/11458号に記載の赤外線レーザー対応画像形成材料に開示されるように、感光性組成物中にシアニン色素を用いることにより

、良好なポジ作用が得られ、画像形成における画像部／非画像部のディスクリミネーションが向上することが知られている。このポジ作用は赤外線吸収色素がレーザー光を吸収し、発生する熱で照射部分の高分子膜の溶解抑制効果を消失させて画像形成を行う作用である。

これらのポジ型画像形成材料は、画像形成性に優れるものの、感光層塗布液を塗布、乾燥して感光層を形成する際の乾燥条件により、現像性が大きく変動することがわかった。即ち、親水性支持体であるアルミニウム基材の厚みを変えただけで、同じ感光層を形成した平版印刷版の現像性が大きく異なってしまう、安定した平版印刷版の製版を行えないという問題がある。即ち、印刷機との適合性向上などの目的で支持体の厚みを変えた場合、現像性の変動により所望の印刷版をえることができず、適正な露光、現像条件を選択する必要が生じ、平版印刷版の処理が複雑になるのみならず、時間的、コスト的なロスが大きいという問題が生じる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高感度で画像形成性に優れ、且つ、支持体の厚みを変えても、感度変動をきたすことなく、現像安定性が良好なポジ型平版印刷版原版を提供することである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは検討の結果、感光層を形成する際に使用する溶剤及び光熱変換剤としてのシアニン色素を選択することで、現像性の変動を防止し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

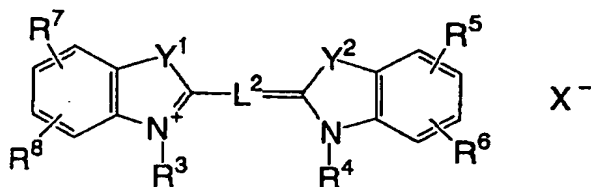
即ち、本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザー露光により記録可能なポジ型平版印刷用原版であり、支持体上に、下記一般式（I）で表されるシアニン色素、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が80%以上である溶剤系に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥

して得られ、赤外線レーザー露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなることを特徴とする。

【0008】

【化2】

一般式(1)



【0009】

式中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 、 R^4 は各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよい。トリメチン基、ペンタメチン基、又は、ヘプタメチン基を示し、ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を示し、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。 X^- はアニオンを示す。

ここで、本発明の平版印刷版原版の感光層中に含まれる残留溶剤中の沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が50%以上であることが好ましい態様である。

【0010】

感光層の塗布、乾燥工程においては、熱伝導性の高いアルミニウム支持体の厚みが変わると感光層の到達温度、即ち、熱負荷が大きく異なることになり、同一の乾燥条件においては感光層に残留する溶剤の量に変動が生じる。感光層塗布に使用される溶剤は高分子等の感光層内の成分を溶解するのに十分な相互作用能を有するため、塗膜形成後に残留する溶剤は高分子間および高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用と競争的に相互作用を形成し、目的である高分子間及び高分子

と赤外線吸収剤との間の相互作用を変動させる。

本発明の作用は明確ではないが、感光層塗布液に皮膜形成に用いられる高分子との間で強固な相互作用を形成しうる特定のシアニン色素を用いるとともに、塗布液の調製に用いる溶剤として、比較的低沸点の溶剤の含有量を高めたため、熱負荷が異なる場合においても残留溶剤の残存量の変動を抑制するとともに、溶剤に起因する高分子と赤外線吸収剤との間の相互作用への影響が抑制され、現像性の変動の抑制が達成できるものと考えられる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版の感光層は、前記一般式 (I) で表されるシアニン色素及び水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、適宜、アルカリ水溶液可溶性高分子と称する）を含有し、感光層の形成にあたってはこの成分を含む感光性組成物を、沸点が 1 0 0 °C 未満の溶剤を 8 0 % 以上含有する溶剤系に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、支持体上に塗布、乾燥させて得られるものである。

【 0 0 1 2 】

前記一般式 (I) 中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示す。

ジアルキルメチレン基におけるアルキル基としては、炭素原子数 1 ~ 1 2 程度のものが好ましく、二つのアルキル基は同一でも異なってもよい。

R^3 、 R^4 は各々独立して炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素原子数 1 ~ 1 2 のアルキニル基又はフェニル基を示す。これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

L^2 は置換基を有していてもよい、トリメチン基、ペンタメチン基、又は、ヘプタメチン基を示し、ペンタ又はヘプタメチン基上の 2 つの置換基が互いに連結して炭素数 5 ~ 7 のシクロアルケン環を形成していてもよい。ここで、 L^2 が置

換基を有する場合、置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～8のアルキル基等が挙げられる。

$R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い炭素数1～12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、 $R^5 \sim R^8$ としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

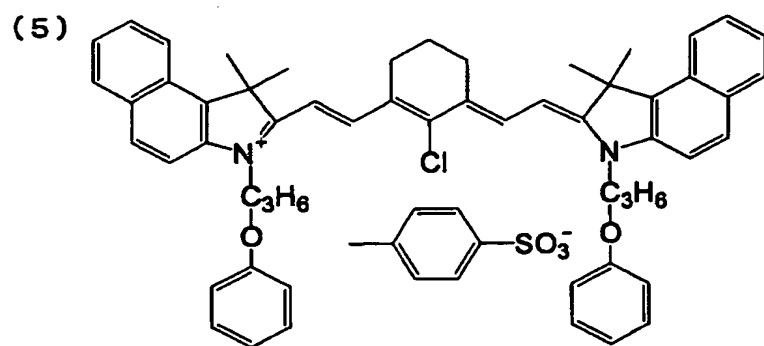
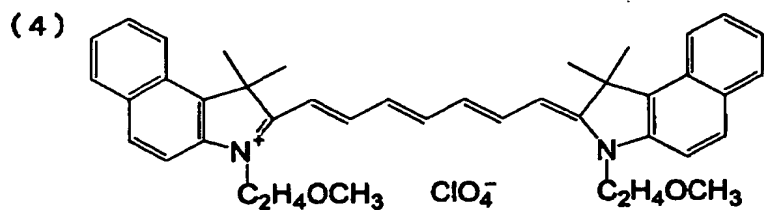
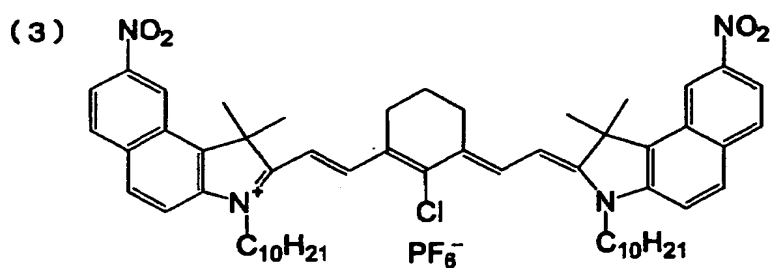
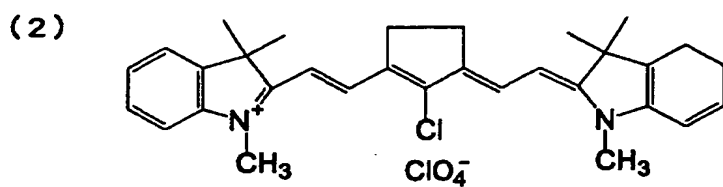
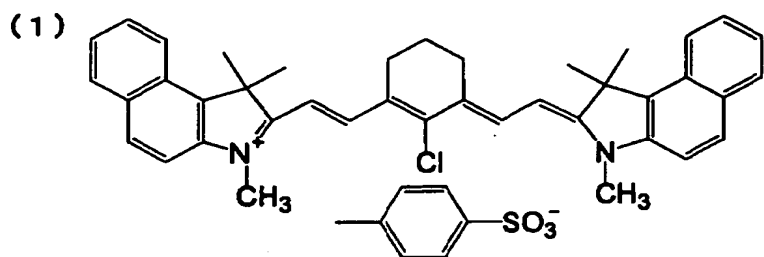
【0013】

X^- はアニオンを示す。また、 $R^3 \sim R^8$ 上にアニオン性の置換基を有する場合には、 X^- は存在しなくてもよい。

以下に、一般式(I)で表されるシアニン色素の具体例を示すが、本発明はこれに制限されるものではない。

【0014】

【化 3】



【0015】

前記シアニン色素は、感光層を構成する組成物の全固形分中、1～20重量%

であることが好ましい。

また、本発明に係る感光層中には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、後述する公知の光熱変換剤を併用することもできる。

【0016】

次に、本発明の平版印刷版原版の感光層を形成する際に用いる溶剤系について説明する。塗布液溶剤中、沸点が200℃未満の溶剤中に占める沸点が100℃未満の溶剤の割合が80重量%以上であることを要し、90重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは塗布液溶剤の全てが沸点100℃未満の溶剤である。

【0017】

本発明の感光層塗布液に使用される沸点100℃未満の溶剤としては以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。なお、(括弧)内には代表的な沸点(℃)を記載する。メタノール(65.0)、エタノール(78.5)、*n*-プロパノール(97.3)、イソプロパノール(82.3)等のアルコール類、テトラヒドロフラン(66)、ジオキソラン(74)、メチルジオキソラン(81)等のエーテル類、アセトン(56)、メチルエチルケトン(79.6)等のケトン類、酢酸エチル(77)、酢酸イソプロピル(88.7)等のエステル類、*n*-ヘキサン(68.7)、シクロヘキサン(80.7)、*n*-ヘプタン(98.4)等の炭化水素類、等。

これらの溶剤のなかでも、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が好適なものとして挙げられる。

【0018】

また、本発明に用い得る溶剤系において、沸点が100℃以上のものであっても、所定量であれば、沸点100℃未満の溶剤と混合して使用することにより好適に用いることができる。前記沸点100℃未満の溶剤と併用し得る沸点が100℃以上の溶剤としては、例えば、以下のものが例示される。

n-ブタノール(117.7)、イソブタノール(108.3)、2-メチル-2-ブタノール(101.8)、2-エチル-2-ブタノール(147)、2,4-ジメチル-3-ペンタノール(140)、*n*-ヘキサノール(160)、シ

クロヘキサノール（161. 1）、1-オクタノール（195. 2）等のアルコール類

、3-メトキシ-3-メチルブタノール（174）、1-メトキシ-2-プロパノール（120. 6）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（170. 2）、プロピレングリコールモノメチルアセテート（146）、メチルカルビトール（193. 6）、エチルカルビトール（202. 8）等のエーテル類、

メチルプロピルケトン（102）、メチルイソブチルケトン（115. 1）、メテルアミルケトン（151）、ジエチルケトン（102. 8）、3-ヒドロキシ-2-ブタノン（148）、4-ヒドロキシ-2-ブタノン（182）、シクロペンタノン（129）、シクロヘキサノン（155. 4）、ジアセトンアルコール（169. 2）等のケトン類、

乳酸メチル（144. 8）、乳酸エチル（157）、乳酸ブチル（188）、酢酸n-プロピル（102）、酢酸n-ブチル（126. 6）、酪酸メチル（102. 3）、酪酸エチル（120）、酪酸ブチル（166. 4）、 γ -ブチロラクトン（206）、等のエステル類、

n-オクタン（125. 7）、トルエン（110. 6）、キシレン（139）等の炭化水素類、

その他、水（100）、ジメチルジグリコール（162）等が挙げられる。

【0019】

これら溶剤を単独または2種以上混合して使用する。いずれの溶剤を使用するかは、感光性組成物に使用される成分の溶解性、分散性等を考慮して選択し、適当な溶媒に適当な濃度で溶解、或いは分散して感光層塗布液を調整するが、このとき、溶剤系中100℃未満の溶剤が占める割合が80重量%未満にならないように調整する必要がある。

塗布液濃度には特に制限はないが、固形分の濃度が2～50重量%の範囲にあるものが一般的である。

【0020】

感光層塗布液は支持体に塗布、乾燥され、感光層が形成されるが、感光層塗布液を支持体上に塗布する方法には特に制限はなく、従来公知の方法を適宜選択して実施することができる。例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等が可能である。

前記感光層の塗布量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の赤外線レーザ露光用平版印刷版原版としては、その被覆量は乾燥後の重量で $0.1 \sim 7 \text{ g/cm}^2$ の範囲で適用され、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ g/cm}^2$ の範囲である。

【0021】

感光層塗布後の乾燥温度は 60°C 以上 250°C 未満であることが好ましく、好ましくは 80°C 以上 200°C 未満であり、更に好ましくは 90°C 以上 180°C 未満である。また、乾燥時間は 20 秒以上、5 分未満、好ましくは 25 秒以上 4 分未満である。更に好ましくは、30 秒以上 3 分未満である。

塗布温度が 60°C 未満であったり、乾燥時間が 20 秒未満であると、残留溶剤が大量に残ってしまい感度が低下する虞がある。また塗布温度が 250°C 以上或いは乾燥時間が 5 分以上であっても、エネルギー消費量のわりに残留溶剤の減少効果は向上しない。本発明の如きポジ型の感光層では、特に加熱により劣化しやすい成分を含有しないため、通常、公知の乾燥温度或いは乾燥時間の上限までの加熱であれば特に問題はない。

【0022】

本発明においては、この形成された感光層中に含まれる残留溶剤中の沸点が 200°C 未満の溶剤中に占める沸点が 100°C 未満の溶剤の割合が 50% 以上であることが好ましく、70% 以上であることがより好ましい。

残存溶媒の量の測定方法中、測定精度の観点からは、ガスクロマトグラフ法により測定することが好ましいが、感光層中に含まれる他の成分との関連で、溶媒

中、沸点が 220℃未満のもののみが正確に検知される。しかしながら、前記塗布溶剤の例示にも明らかなように、沸点 220℃以上の高沸点溶剤を使用することは通常ほとんどないため、本発明においては、残留溶剤中の沸点が 200℃未満の溶剤中に占める沸点が 100℃未満の溶剤の割合を測定して目安とする。ここで、残留溶媒中の沸点が 100℃未満の溶剤の割合が 50%未満であると、残留した高沸点溶媒の影響により、特に厚みの大きい支持体を用いる場合、現像性に劣る傾向が見られ、好ましくない。

【0023】

以下に、本発明の平版印刷版原版の感光層について説明する。

[水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物]

本発明の平版印刷版原版の感光層を形成する主たる成分である水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物とは、高分子化合物の主鎖又は側鎖に、以下のような酸基構造を有するものを指す。

フェノール性水酸基 ($-Ar-OH$)、カルボン酸基 ($-CO_2H$)、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、リン酸基 ($-OPO_3H$)、スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)、置換スルホンアミド系酸基 (活性イミド基) ($-SO_2NHCO-R$ 、 $-SO_2NH-SO_2-R$ 、 $-CONH-SO_2-R$)。

ここで、 Ar は置換基を有していてもよい 2 価のアリール基を表し、 R は置換基を有していてもよい炭化水素基を有する。

なかでも、好ましい酸基として、(a-1) フェノール性水酸基、(a-2) スルホンアミド基、(a-3) 活性イミド基が挙げられ、特に (a-1) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂 (以下、「フェノール性水酸基を有する樹脂」という。) が最も好ましく用いることができる。

【0024】

(a-1) フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体 (以下、「フェノールホルムアルデヒド樹脂」という。)、 m -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体 (以下、「 m -クレゾールホルムアルデヒド樹脂」という。)、 p -クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、 m -/ p -混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重

合体、フェノールとクレゾール（*m*-、*p*-、または *m*-/*p*-混合のいずれでもよい）とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、および、ピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。あるいは、フェノール基を側鎖に有するモノマーを共重合させた共重合体を用いることもできる。用いるフェノール基を有するモノマーとしては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(*N'*-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルアクリレート、2-(*N'*-(4-ヒドロキシフェニル)ウレイド)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

【0025】

高分子の重量平均分子量は $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ で、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが、画像形成性の点で好ましい。また、これらの樹脂を単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、*t*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアル

キル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

【0026】

更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

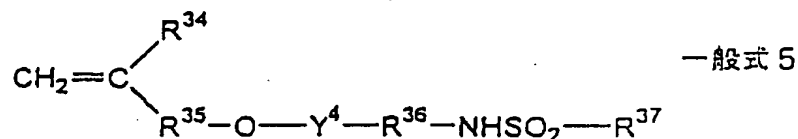
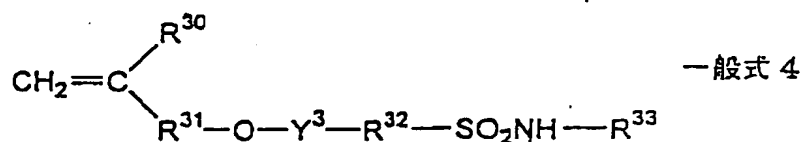
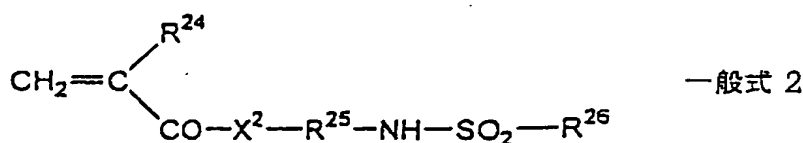
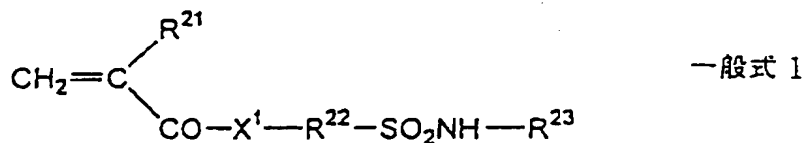
【0027】

(a-2) スルホンアミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-2)スルホンアミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

このような化合物としては、例えば、下記一般式1～一般式5で示される化合物が挙げられる。

【0028】

【化 4】



【0029】

式中、 X^1 、 X^2 はそれぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^{17}-$ を示す。 R^{21} 、 R^{24} はそれぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{22} 、 R^{25} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{36} はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^{23} 、 R^{17} 、 R^{33} は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 R^{26} 、 R^{37} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。 R^{28} 、 R^{30} 、 R^{34} は水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{31} 、 R^{35} はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ単結合または $-\text{CO}-$ を表す。

【0030】

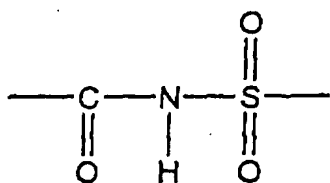
具体的には、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0031】

(a-3) 活性イミド基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物の場合、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物を構成する主たるモノマーである(a-3) 活性イミド基を有するモノマーとしては、1分子中に、下記の式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。

【0032】

【化5】



【0033】

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0034】

本発明に用い得るアルカリ水可溶性共重合体は、前記(a-1)から(a-3)の酸性基を含むモノマーは、1種類である必要はなく、同一の酸性基を有するモノマーを2種以上、または、異なる酸性基を有するモノマーを2種以上共重合させたものも用いることもできる。

共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0035】

前記共重合体は、共重合させる(a-1)から(a-3)の酸性基を有するモ

ノマーを共重合成分として10モル%以上含んでいることが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、フェノール性水酸基を有する樹脂との相互作用が不十分となり共重合成分を用いる場合の利点である現像ラチチュードの向上効果が不十分となる。

【0036】

また、この共重合体には、前記(a-1)から(a-3)の酸性基を含むモノマー以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

共重合体成分として用いるモノマーの例としては、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができる。

【0037】

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチ

ルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【 0 0 3 8 】

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【 0 0 3 9 】

本発明においてアルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に係わらず、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが膜強度の点で好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~300000、数平均分子量が800~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~1.0のものである。

【 0 0 4 0 】

前記共重合体において、(a-1)~(a-3)の酸性基を有するモノマーと、他のモノマーとの配合重量比が、現像ラチチュードの点から50:50から5:95の範囲にあるものが好ましく、40:60から10:90の範囲にあるものがより好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明において好ましいフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、
m- / p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体やフェノールとクレ
ゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、N- (4-ヒドロ
キシフェニル) メタクリルアミド / メタクリル酸メチル / アクリロニトリルの共
重合体、2- (N' - (4-ヒドロキシフェニル) ウレイド) エチルメタクリレ
ート / メタクリル酸メチル / アクリロニトリルの共重合体等が挙げられる。

また、本発明において好ましいスルホンアミド基を有する高分子化合物として
は、N- (p-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド / メタクリル酸メ
チル / アクリロニトリルの共重合体等が、活性イミド基を有する高分子化合物と
しては、N- (p-トルエンスルホニル) メタクリルアミド / メタクリル酸メチ
ル / アクリロニトリル / 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等が挙
げられる。

【0042】

これらアルカリ水可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上
を組み合わせて使用してもよく、感光層を形成する成分の固形分中、30～99
重量%、好ましくは40～95重量%、特に好ましくは50～90重量%の添加
量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化合物の添加量が30重量%未満である
と記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を越えると感度、耐久性の両面で
好ましくない。

【0043】

[光熱変換剤]

本発明の平版印刷版原版は先に述べたように赤外線レーザ露光が可能であり、
感光層中に、前記シアニン色素を含有するが、露光に対する感度向上の観点から
、感光層中に他の光熱変換剤を含有することもできる。

本発明において、所望により感光層に含まれる光熱変換剤は、赤外線レーザの
照射により熱を発生する光熱変換機能を有する物質であればいずれも適用可能で
あるが、効果の観点からは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有す
る赤外線吸収性の染料又は顔料であることが好ましく、画像形成性の観点から、
染料であることが特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 0 4 5 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【 0 0 4 6 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【 0 0 4 7 】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると感光層の均一性の点で好ましくない。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の

分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【 0 0 4 8 】

染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料などの染料が挙げられる。

本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンプラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料、米国特許5,380,635号に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料等を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も

好適に用いられ、また、米国特許第 3, 8 8 1, 9 2 4 号記載の置換されたアリアルペンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭 5 7 - 1 4 2 6 4 5 号（米国特許第 4, 3 2 7, 1 6 9 号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭 5 8 - 1 8 1 0 5 1 号、同 5 8 - 2 2 0 1 4 3 号、同 5 9 - 4 1 3 6 3 号、同 5 9 - 8 4 2 4 8 号、同 5 9 - 8 4 2 4 9 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 3 号、同 5 9 - 1 4 6 0 6 1 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 5 9 - 2 1 6 1 4 6 号記載のシアニン色素、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 5 号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 1 3 5 1 4 号、同 5 - 1 9 7 0 2 号公報に開示されているピリリウム化合物が好適であり、市販品としては、エポリン社の E p o l i g h t III - 1 7 8、E p o l i g h t III - 1 3 0、E p o l i g h t III - 1 2 5、E p o l i g h t IV - 6 2 A 等が特に好ましく用いられる。

【 0 0 5 1 】

これらの光熱変換剤は、感光性組成物の全固形分に対して 0. 0 1 ~ 5 0 重量%、好ましくは 0. 1 ~ 2 0 重量%、より好ましくは 0. 5 ~ 1 5 重量%の割合で添加することができる。また、主たる光熱変換剤である前記シアニン色素に対しては、1 ~ 5 0 重量%の割合で添加することが好ましい。

【 0 0 5 2 】

これらの染料もしくは顔料は感光性層塗布液に添加して他の成分とともに感光層に添加してもよいし、平版印刷版原版の作製にあたり、感光層以外の別の層を設けそこへ添加してもよい。これらの染料もしくは顔料は一種のみを添加してもよく、二種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 5 3 】

〔その他の成分〕

本発明の平版印刷版原版の感光層には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、他のオニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、多官能アミン化合物等を添加すると、アルカリ水可溶性高分子の現像液への溶解阻止機能を向上させることができるので好ましい。

【 0 0 5 4 】

前記オニウム塩としては、ジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩

、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】

前記オニウム塩は、感光層を構成する材料全固形分に対して、0.1～50重量%添加するのが好ましく、0.5～30重量%添加するのがより好ましく、1～10重量%添加するのが特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、さらに、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の感光層中に占める割合は、固形分で0.05～20重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量

％、特に好ましくは0.1～10重量％である。

【0057】

また、本発明における感光層中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

両面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-ア-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N，N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光層塗布液に占める割合は、0.05～15重量％が好ましく、より好ましくは0.1～5重量％である。

【0058】

本発明における感光層塗布液中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全印刷版材料の0.01～1重量％さらに好ましくは0.05～0.5重量％である。

【0059】

本発明における感光層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-36

26号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0060】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。

【0061】

更に本発明に係る感光層中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0062】

さらに、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、さらには特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物及び本願出願人が先に提案した特願平9-328937号明細書に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0063】

本発明の平版印刷版原版は、感光層塗布液や、保護層等の所望の層の塗布液用成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。感光層の塗布溶媒は先に述べた通りであるが、保護層、バックコート層などでは、使用する成分に応じて公知の溶剤を適宜選択して用いる。

【 0 0 6 4 】

本発明の平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【 0 0 6 5 】

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 1 0 重量% 以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ 0. 1 mm ～ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 mm ～ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 mm ～ 0. 3 mm である。

【 0 0 6 6 】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0067】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m² より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されてい

るようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【 0 0 6 8 】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に本発明の感光性組成物を含むポジ型の感光層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸

性物質により pH 1～12 の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

有機下塗層の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が 2 mg/m^2 よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 200 mg/m^2 より大きくても同様である。

【0070】

上記のようにして作製されたポジ型平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。

像露光に用いられる活性光線の光源としては、波長 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を放射する固体レーザー、半導体レーザー等が挙げられる。

本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0071】

本発明の平版印刷版原版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0072】

これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸

カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号公報に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0073】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0074】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働

時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 0 7 5 】

本発明の感光性組成物を用いた感光性平版印刷版原版について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば特公平 2 - 1 3 2 9 3 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平 5 9 - 1 7 4 8 4 2 号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【 0 0 7 6 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【 0 0 7 7 】

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0078】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合には、ガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0079】

【実施例】

以下、本発明を、実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

（実施例1）

〔基板の作製〕

厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用い、この表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次ぎにこの板を7%硫酸を電解液として、電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗し、乾燥した。

これを珪酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

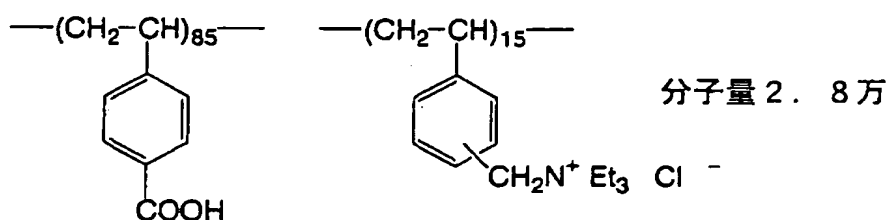
【0080】

<下塗り液の組成>

- ・分子量 2.8 万の下記共重合体 0.3 g
- ・メタノール 100 g
- ・水 1 g

【0081】

【化 6】



【0082】

得られた基板に以下の感光層形成用塗布液 1 を塗布量が 1.8 g/m^2 になるよう塗布し、乾燥して、実施例 1 の平版印刷版原版を得た。

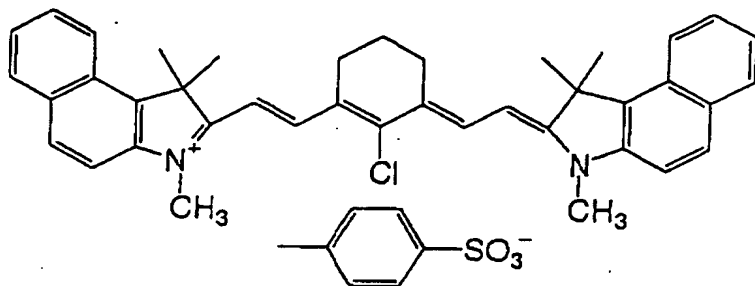
<感光層塗布液 1 の組成>

- ・ m, p - クレゾールノボラック 1.0 g
- (m/p 比 = 6/4、重量平均分子量 8000、
未反応クレゾール 0.5 重量%含有)
- ・シアニン染料 A (下記構造) 0.1 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・ p - トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・エチルバイオレットの対イオンを
6 - ヒドロキシ - β - ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g
- ・フッ素系界面活性剤
(メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製) 0.05 g
- ・メチルエチルケトン 12 g

【0083】

【化 7】

シアニン染料 A



【0084】

(実施例 2～7、比較例 1～6)

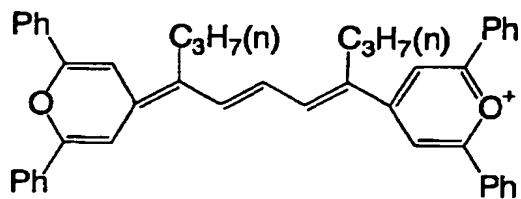
実施例 1 において、使用したアルミニウム板の厚さ、及び感光層塗布液 1 に配合された光熱変換剤（シアニン染料 A）、溶剤（メチルエチルケトン、沸点：79.6℃）を下記表 1 に示すように変えた以外は、実施例 1 とまったく同様にして実施例 2～7、及び比較例 1～6 の平版印刷版原版を得た。

以下に、実施例に用いた光熱変換剤であるシアニン染料 B、シアニン染料 C、比較例に用いた光熱変換剤であるピリリウム染料 A 及びカーボンブラック分散液の組成を示す。

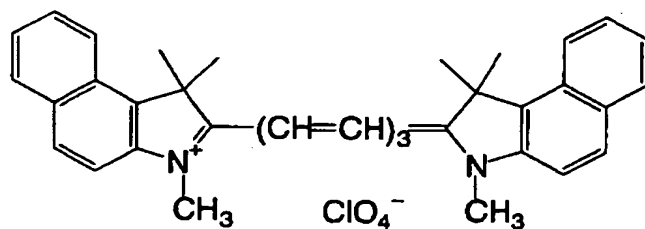
【0085】

【化 8】

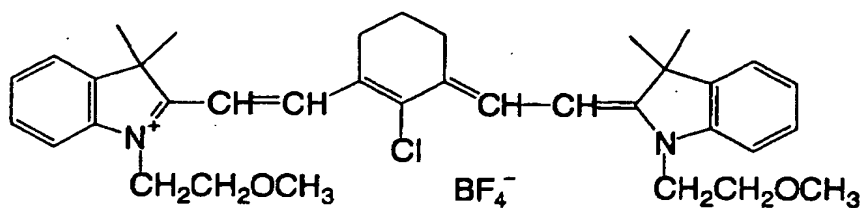
ビリリウム染料 A



シアニン染料 B



シアニン染料 C



【0086】

＜カーボンブラック分散液の組成＞

- ・カーボンブラック 1 重量部
- ・ベンジルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体 1. 6 重量部
(72 : 28 mol 比、Mw : 7 万)
- ・シクロヘキサノン 1. 6 重量部
- ・メトキシプロピルアセテート 3. 8 重量部

【0087】

【表 1】

	アルミニウム 支持体厚み (mm)	光熱変換剤	溶剤	残留溶剤 (mg/m ²)			100℃未 滴の溶剤 の含有率	クリア感度 (mJ/cm ²)
				メチルエチル ケトン	メタノール	1-メトキシ-2- プロパノール		
実施例 1	0.3	シアニン染料A 0.1g	メチルエチルケトン 12g	35	-	-	100%	63
実施例 2	0.2	シアニン染料A 0.1g	メチルエチルケトン 12g	34	-	-	100%	63
実施例 3	0.4	シアニン染料A 0.1g	メチルエチルケトン 12g	38	-	-	100%	63
実施例 4	0.2	シアニン染料B 0.15g	メチルエチルケトン 6g メタノール 6g	30	4	-	100%	70
実施例 5	0.4	シアニン染料B 0.15g	メチルエチルケトン 6g メタノール 6g	33	5	-	100%	70
実施例 6	0.2	シアニン染料C 0.07g	メチルエチルケトン 11.5g 1-メトキシ-2-プロパノール 0.5g	25	-	8	76%	78
実施例 7	0.4	シアニン染料C 0.07g	メチルエチルケトン 11.5g 1-メトキシ-2-プロパノール 0.5g	28	-	10	74%	70
比較例 1	0.2	シアニン染料A 0.1g	メチルエチルケトン 8g 1-メトキシ-2-プロパノール 4g	1	-	52	2%	86
比較例 2	0.4	シアニン染料A 0.1g	メチルエチルケトン 8g 1-メトキシ-2-プロパノール 4g	1	-	70	1%	47
比較例 3	0.2	ピリリウム染料A 0.1g	メチルエチルケトン 12g	35	-	-	100%	94
比較例 4	0.4	ピリリウム染料A 0.1g	メチルエチルケトン 12g	40	-	-	100%	78
比較例 5	0.2	カーボンブラック分散液 0.4g	メチルエチルケトン 12g	33	-	-	100%	126
比較例 6	0.4	カーボンブラック分散液 0.4g	メチルエチルケトン 12g	41	-	-	100%	94

【0088】

〔平版印刷版原版の性能評価〕

前記のようにして作製した実施例 1～7、および比較例 1～6 の各平版印刷版原版について、まず、感光層内の残留溶剤量をガスクロマトグラフ法により測定し、且つ、残留溶剤中の沸点が 200℃未満の溶剤中に占める沸点が 100℃未満の溶剤の割合を算出した後、下記の基準により性能評価を行った。残留溶剤量、そのうちの沸点が 100℃未満の溶剤の含有率及び評価結果を表 1 に併記する。

【0089】

浸漬型現像槽を有する市販の自動現像機 LP-900H（富士写真フィルム（株）製）の現像処理槽に、下記組成のアルカリ現像処理液 C（pH 約 13）を 20 リットル仕込み、30℃に保温した。LP-900H の第二浴目には、水道水を 8 リットル、第三浴目には、FP-2W（富士フィルム（株）製）：水＝1：1 希釈したフィニッシングガム液を 8 リットル仕込んだ。

【0090】

〔アルカリ現像処理液 C の組成〕

・ $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ （ $\text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 1.1$ （モル比））	4.0 重量%
・ クエン酸	0.5 重量%
・ ポリエチレングリコール（重量平均分子量＝1000）	0.5 重量%
・ 水	95.0 重量%

【0091】

平版印刷版をクレオ社製プレートセッター Trendsetter 3244F を用いて（回転数：150 rpm）露光し、現像処理した。

その際、出力を 2W から 0.5W 毎に増しながら露光して、現像した際に残膜なく現像できる最小出力より、クリア感度を下記式によって求めた。結果を表 1 に併記する。

$$\text{クリア感度 (mJ/cm}^2\text{)} = [2350 \times (\text{最小出力})] / 150$$

【0092】

表 1 の結果より、光熱変換剤として、一般式（I）で表されるシアニン染料を用い、塗布溶剤系として、沸点 100℃未満の溶剤の含有率が 80% 以上である

ものを用いた本発明の平版印刷版原版はいずれも、感度が高く、しかも支持体であるアルミニウムの厚さによる感度差が小さく、安定した現像性が達成できることがわかった。

一方、溶剤として１－メトキシ－２－プロパノール（沸点：１２０．６）を溶剤系中に３３％含有する比較例１及び２、光熱変換剤として、本発明のシアニン色素以外の染料や顔料を用いた比較例２～６の平版印刷版原版は、アルミニウム支持体の厚さによる感度差が大きく、現像性の変動が大きく、実用化に適さないレベルであることがわかる。

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザ露光による記録が可能であり、高感度で画像形成性に優れ、且つ、支持体の厚みを変えても、感度変動をきたすことなく、現像安定性が良好であるという効果を奏する。

【書類名】 要約書

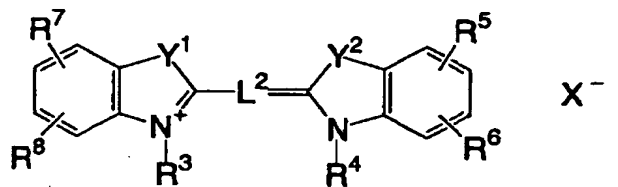
【要約】

【課題】 画像形成性に優れ、且つ、支持体の厚みを変えても、現像性に変動をきたすことなく、安定性した製版が可能なポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、下記一般式（I）で表されるシアニン色素、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶な高分子化合物を含む感光性組成物を、沸点が100℃未満の溶剤を80%以上含有する溶剤系に溶解或いは分散させた感光層塗布液を、塗布、乾燥して得られ、赤外線レーザー露光によりアルカリ水溶液に対する可溶性が高くなる感光層を設けてなる。下記式中、 Y^1 及び Y^2 はジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 、 R^4 はアルキル基等を示し、 L^2 はトリ、ペンタ又はヘプタメチン基を示し、 $R^5 \sim R^8$ は、水素原子、アルキル基等を示し、 X^- はアニオンを示す。

【化1】

一般式（I）



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社